



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103965884 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201310037616. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 01. 30

C09K 11/06 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07F 15/00 (2006. 01)

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

H01L 51/54 (2006. 01)

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 张娟娟 张振华

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

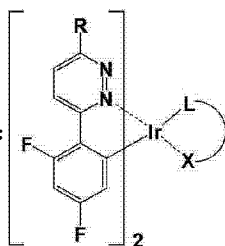
权利要求书2页 说明书18页 附图2页

(54) 发明名称

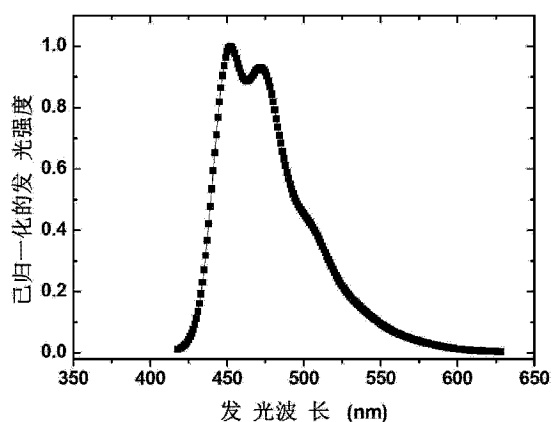
蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

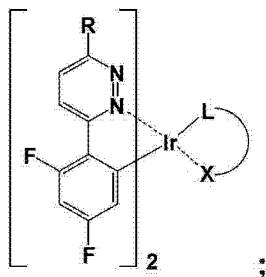
本发明属于有机半导体材料领域,其公开了一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用;该材料具有如下结构式:



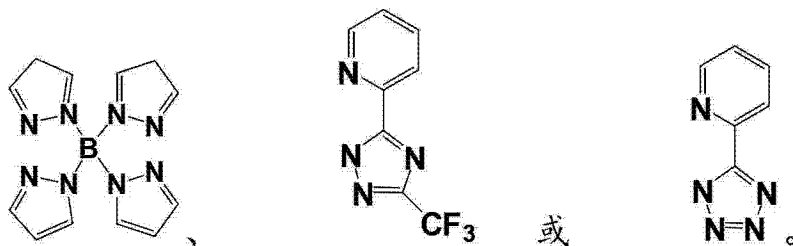
式中, R 为氢原子、烷基或烷氧基; LX 为铱金属配合物所含的辅助配体。本发明提供的蓝光有机电致发光材料,其以 3- 苯基吡嗪为环金属配体主体结构,烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长,而且可以产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,苯环上的两个 F 基取代不仅能有效地蓝移发光波长,还可以改善发光性能,利于蒸镀,增加成膜型并提高器件的稳定性。高场强唑类辅助配体的引入进一步有效蓝移了材料的发光波长。



1. 一种蓝光有机电致发光材料,其特征在于,该材料具有如下结构式:

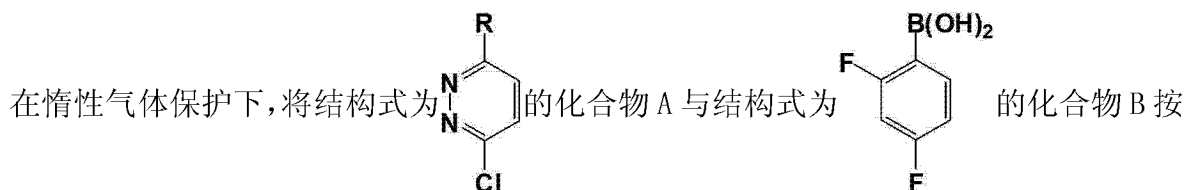


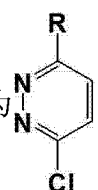
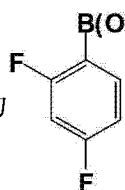
式中, R 为氢原子、烷基或烷氧基; LX 为铱金属配合物所含的辅助配体, LX 分别为具有如下结构式的辅助配体:



2. 根据权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料,其特征在于, R 为 $C_1 \sim C_6$ 的烷基;或者 R 为 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基。

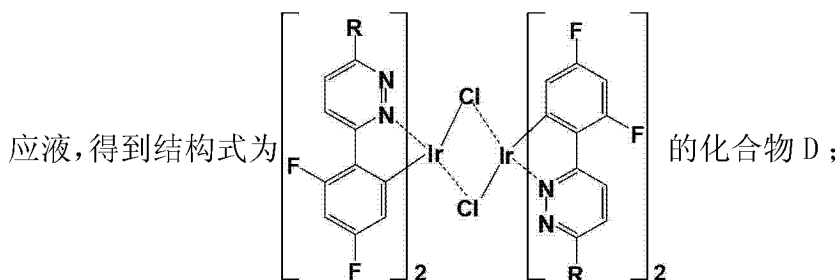
3. 一种蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:



在惰性气体保护下,将结构式为  的化合物 A 与结构式为  的化合物 B 按照摩尔比 1:1.2 比例加入到含有四丁基溴化铵、碱和耙催化剂的第一溶剂中,获得混合溶液,接着将混合溶液加热至回流状态下,搅拌反应 5~10h,冷至室温后,分离提纯反应液,得



在惰性气体保护下,将摩尔比为 2.2:1 的化合物 C 与三水合三氯化铱溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在回流状态下搅拌反应 24h,冷至室温后,分离提纯反

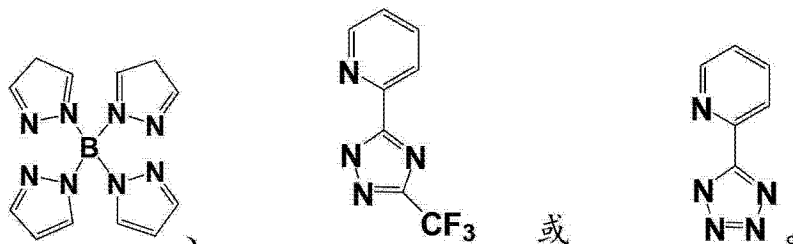


在惰性气体保护下,将摩尔比为 1:2.1 的化合物 D 与 LX 所表示的铱金属配合物所含的辅助配体溶于二氯甲烷、2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、1,2-二氯乙烷或三氯甲烷中,加热

溶液升温至回流状态,搅拌反应 $10\sim 24\text{h}$,自然冷至室温后,分离提纯反应液,得到结构式为



上述式中, R 为氢原子、烷基或烷氧基; LX 为铱金属配合物所含的辅助配体, LX 分别为具有如下结构式的辅助配体:



4. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于, R 为 $C_1\sim C_6$ 的烷基;或者 R 为 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基。

5. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述碱为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 ;所述碱的摩尔量为化合物 A 的摩尔量的 $2\sim 4$ 倍。

6. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述靶催化剂为四(三苯基膦)钯或二(三苯基膦)二氯化钯,所述靶催化剂的摩尔量为化合物 A 的摩尔量的 $0.01\sim 0.05$ 倍。

7. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述四丁基溴化铵的加入量为化合物 A 的 2 倍。

8. 根据权利要求 3 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述第一溶剂为体积比为 4:1 的 N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶剂、甲苯、二甲苯或四氢呋喃。

9. 权利要求 1 或 2 所述蓝光有机电致发光材料作为有机电致发光器件发光层材料的应用。

蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体材料,尤其涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用。

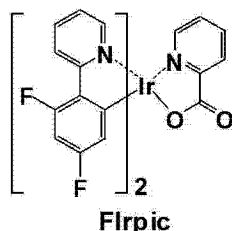
背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,将电能直接转化为光能的一种发光现象。早期由于有机电致发光器件的驱动电压过高、发光效率很低等原因而使得对有机电致发光的研究处于停滞状态。直到 1987 年,美国柯达公司的 Tang 等人发明了以 8-羟基喹啉铝 (Alq_3) 为发光材料,与芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,制得了低工作电压、高亮度、高效率的有机电致发光器件,开启了对有机电致发光材料研究的新序幕。但由于受到自旋统计理论的限制,荧光材料的理论内量子效率极限仅为 25%,如何充分利用其余 75% 的磷光来实现更高的发光效率成了此后该领域中的热点研究方向。1997 年,Forrest 等发现磷光电致发光现象,有机电致发光材料的内量子效率突破了 25% 的限制,使有机电致发光材料的研究进入另一个新时期。

[0003] 在随后的研究中,小分子掺杂型过渡金属的配合物成了人们的研究重点,如铱、钇、铂等的配合物。这类配合物的优点在于它们能从自身的三线态获得很高的发射能量,而其中金属铱 (III) 化合物,由于稳定性好,在合成过程中反应条件温和,且具有很高的电致发光性能,在随后的研究过程中一直占着主导地位。而为了使器件得到全彩显示,一般必须同时得到性能优异的红光、绿光和蓝光材料。与红光和绿光材料相比,蓝光材料的发展相对而言较滞后,提高蓝光材料的效率和色纯度就成了人们研究的突破点。

[0004] Holmes R J, Forrest S R 等人在 App. Phys. Lett., 2003, 82(15):2422-2424 文章中公开了双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}] (2-吡啶甲酰) 合铱 (FIrpic), 是目前报道最多,也是综合性能最好的蓝光有机电致发光材料。虽然人们对 FIrpic 类 OLED 结构进行了各种优化,器件性能也得到了很大的提高,但 FIrpic 最大的弱点就是所发的蓝光为天蓝色,蓝光色纯度欠佳,制作的各 OLED 器件的 CIE 在 (0.13~0.17, 0.29~0.39) 间变化,这与标准蓝光 CIE (0.137, 0.084) 间有很大的差距。

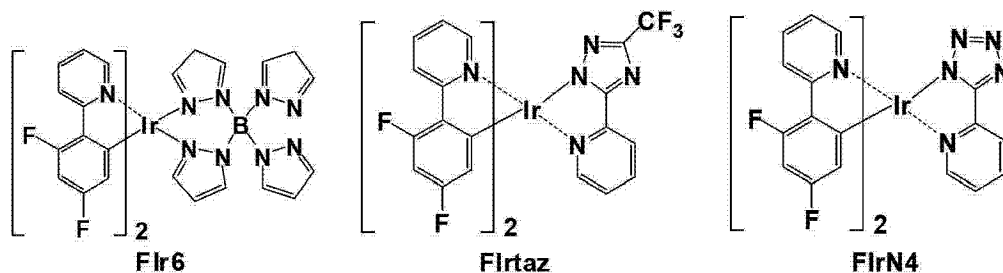
[0005]



[0006] 2003 年, Holmes R J, Forrest S R 等人公开了以四 (1-吡唑) 化硼为辅助配体的蓝色磷光铱金属配合物发光材料双 [2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}] (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱 (FIr6) (App. Phys. Lett., 2003, 83:3818-3820.); 2005 年, 台湾学者 Yeh S-J, Wu M-F, Chen C-T 等人在 Adv. Mater., 2005, 17(3):285-289 文章中公开了两种以 3-三

氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑和5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑为辅助配体的蓝光有机电致发光材料铱金属配合物双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}](3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑)合铱(FIrtaz)和双[2-(4',6'-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'}](5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑)合铱(FIrN4)。这三种高场强辅助配体的引入有效地蓝移了材料的发光波长,蓝光色纯度较高,成为异配型蓝色磷光铱配合物发光材料首选的三种唑类辅助配体。

[0007]



[0008] 人们对有机电致发光材料铱金属配合物的研究一直在深入,但蓝光发光材料一直在发光色纯度、发光效率以及器件的效率衰减等方面存在瓶颈问题。因此,研发出高色纯度的蓝色磷光有机电致发光材料成为拓展蓝光材料研究领域的一大趋势。

发明内容

[0009] 本发明所要解决的问题在于提供一种光转换效率较高和色纯度较高的蓝光有机电致发光材料。

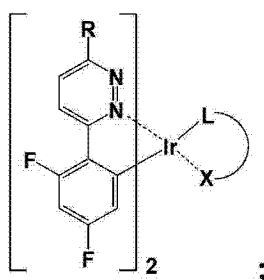
[0010] 本发明还提供该蓝光有机电致发光材料的制备方法。

[0011] 本发明还提供该蓝光有机电致发光材料在有机电致发光器件中作为发光材料的应用。

[0012] 本发明的技术方案如下:

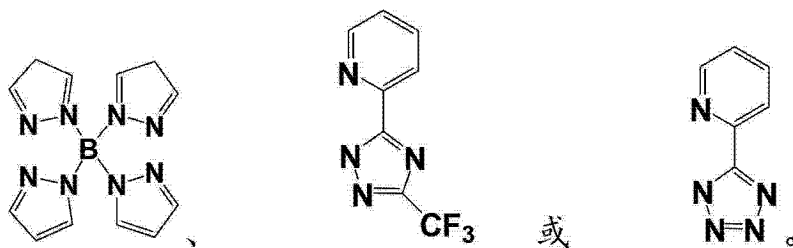
[0013] 一种蓝光有机电致发光材料,其特征在于,该材料具有如下结构式:

[0014]



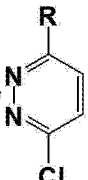
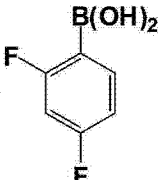
[0015] 式中,R为氢原子、烷基或烷氧基;LX为铱金属配合物所含的辅助配体,LX分别为具有如下结构式的辅助配体:

[0016]

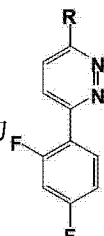


[0017] 所述蓝光有机电致发光材料,其中,R 为 $C_1 \sim C_6$ 的烷基;或者 R 为 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基。

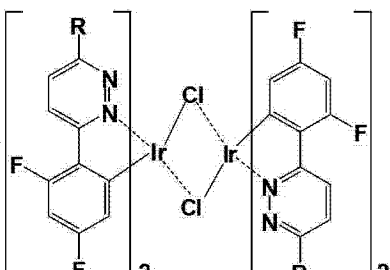
[0018] 上述蓝光有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0019] 在惰性气体保护下,将结构式为  的化合物 A 与结构式为  的化合物

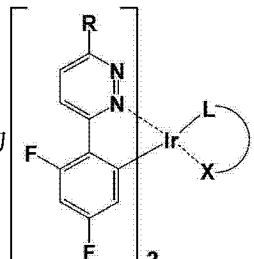
B 按照摩尔比 1:1.2 比例加入到含有四丁基溴化铵、碱和耙催化剂的第一溶剂中,获得混合溶液,接着将混合溶液加热至回流状态下,搅拌反应 5~10h,冷至室温后,分离提纯反应液,

得到结构式为  的化合物 C;

[0020] 在惰性气体保护下,将摩尔比为 2.2:1 的化合物 C 与三水合三氯化铱溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在回流状态下搅拌反应 24h,冷至室温后,分离

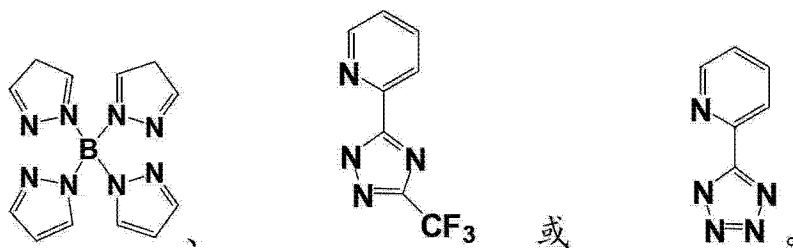
提纯反应液,得到结构式为  的化合物 D;

[0021] 在惰性气体保护下,将摩尔比为 1:2.1 的化合物 D 与 LX 所表示的铱金属配合物所含的辅助配体溶于 2-乙氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、1,2-二氯乙烷或三氯甲烷中,加热溶液升温至回流状态,搅拌反应 10~24h,自然冷至室温后,分离提纯反应液,得到

结构式为  的所述蓝光有机电致发光材料;

[0022] 上述各式中,R 为氢原子、烷基或烷氧基;LX 为铱金属配合物所含的辅助配体,LX 分别为具有如下结构式的辅助配体:

[0023]



[0024] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法,其中,R为 $C_1\sim C_6$ 的烷基;或者R为 $C_1\sim C_6$ 的烷氧基。

[0025] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法,其中,所述碱为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 ;所述碱的摩尔量为化合物A的摩尔量的2~4倍。

[0026] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法,其中,所述耙催化剂为四(三苯基膦)钯或二(三苯基膦)氯化钯,所述耙催化剂的摩尔量为化合物A的摩尔量的0.01~0.05倍。

[0027] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法,其中,所述四丁基溴化铵的加入量为化合物A的2倍。

[0028] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法,其中,所述第一溶剂为体积比为4:1的N,N-二甲基甲酰胺和水的混合溶剂、甲苯、二甲苯或四氢呋喃。

[0029] 本发明提供的蓝光有机电致发光材料,其以3-苯基吡嗪为环金属配体主体结构,烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长,而且可以产生一定的空间位阻效应,从而减少金属原子间的直接作用,减少三重态激子的自淬灭现象;同时,苯环上的两个F基取代不仅有效地蓝移发光波长,还可以改善发光性能,利于蒸镀,增加成膜型并提高器件的稳定性。高场强唑类辅助配体的引入进一步有效蓝移了材料的发光波长。

附图说明

[0030] 图1为实施例1制得的蓝光有机电致发光材料的发射光谱图;

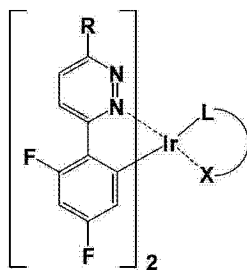
[0031] 图2为实施例10的有机电致发光器件结构示意图。

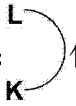
具体实施方式

[0032] 本发明在于选择以3-(2',4'-二氟苯基)吡嗪或其衍生物为环金属配体,以四(1-吡唑)化硼、3-三氟甲基-5-(2'-吡啶基)-1,2,4-三唑和5-(2'-吡啶基)-1,2,3,4-四唑等高场强唑类配体为辅助配体,合成一种蓝光有机电致发光材料铱金属配合物,并通过对环金属配体3-苯基吡嗪的化学修饰实现对材料发光颜色的调节,从而获得发光波长更蓝的磷光发射。

[0033] 本发明的蓝光有机电致发光材料,其结构式如下:

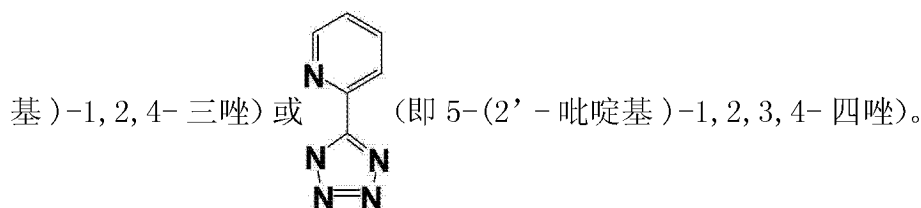
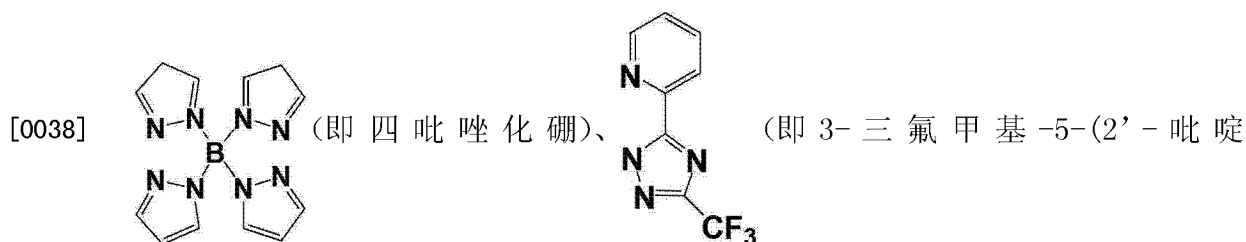
[0034]



[0035] 式中, R 为氢原子、烷基或烷氧基;  代表辅助配体, 半圆代表辅助配体上与铱 (Ir) 配位的两配位点是在同一个辅助配体结构上;

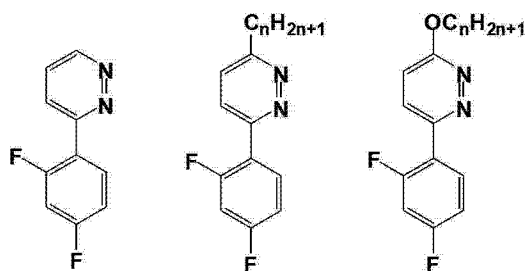
[0036] 优选 R 为 $C_1 \sim C_6$ 的烷基或者 R 可以为 $C_1 \sim C_6$ 的烷氧基。

[0037] LX 为铱金属配合物所含的辅助配体, LX 分别为具有如下结构式的辅助配体:



[0039] 蓝光有机电致发光材料铱金属配合物的环金属配体可以为以下结构:

[0040]



$$n = 1 \sim 6$$

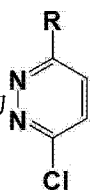
[0041] 本发明提供的这类蓝光有机电致发光材料金属铱配合物的特点在于以 3-苯基吡嗪为环金属配体主体结构, 烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长, 而且可以产生一定的空间位阻效应, 从而减少金属原子间的直接作用, 减少三重态激子的自淬灭现象; 同时, 苯环上的两个 F 基取代不仅能有效地蓝移发光波长, 还可以改善发光性能, 利于蒸镀, 增加成膜型并提高器件的稳定性。高场强唑类辅助配体的引入进一步有效蓝移了材料的发光波长。

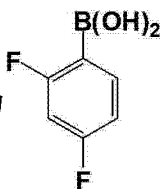
[0042] 本发明提供的蓝光有机电致发光材料, 带两个氟原子取代的苯环与吡嗪或其带有烷基、烷氧基取代的衍生物通过 Suzuki 偶联反应合成环金属配体, 然后与三水合三氯化铱 ($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 反应生成氯桥二聚物, 最后与高场强唑类辅助配体反应制得目标铱金属配合

物。

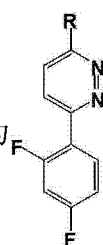
[0043] 上述蓝光有机电致发光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0044] S1、在惰性气体(本发明的惰性气体包括氮气、氩气或氮气和氩气混合气体,下述

类似)保护下,将结构式为  的化合物 A (由于 R 的取代位置和取代基团不一样,其化学

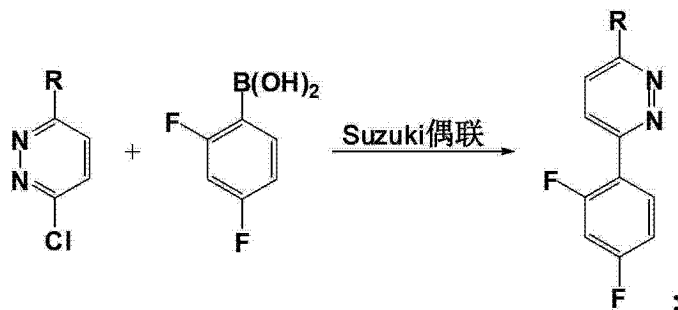
命名不一样,具体参见各实施例,下同)与结构式为  的化合物 B(2,4-二氟苯基硼

酸)按照摩尔比 1:1.2 比例加入到含有起相转移催化作用的四丁基溴化铵(TBTA)、碱和耙催化剂的第一溶剂中,获得混合溶液,接着将混合溶液加热至回流状态下,搅拌反应 5~10h,

冷至室温后,分离提纯反应液,得到结构式为  的化合物 C (由于 R 的取代位置和取代

基团不一样,其化学命名不一样,具体参见各实施例,下同);反应式如下:

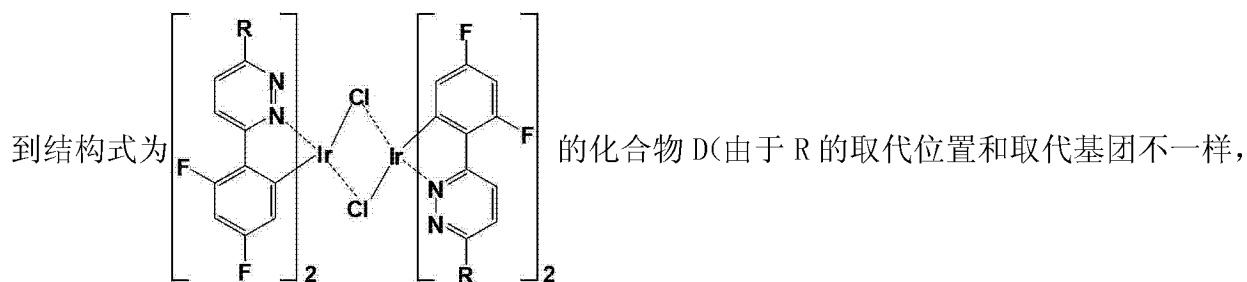
[0045]



[0046] 优选,反应结束后,对化合物 C 进行纯化处理:

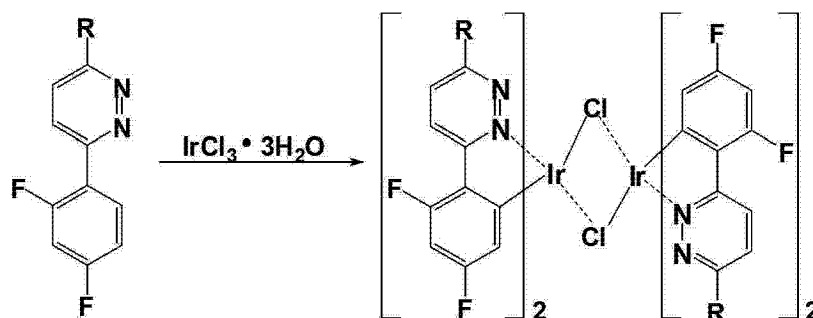
[0047] 反应结束后,往反应混合液中加入二氯甲烷萃取、分液,水洗至中性,无水硫酸镁干燥,过滤,滤液减压蒸出溶剂得粗产物,粗产物再以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离,干燥后得固体产物,即化合物 C;

[0048] S2、在惰性气体保护下,将摩尔比为 2.2:1 的化合物 C 与三水合三氯化铱($\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)溶于体积比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇与水的混合溶剂中,在回流状态下(鉴于 2-乙氧基乙醇的沸点是 135°C ,水的沸点是 100°C ,混合溶剂的沸点处于两者之间为 $100\sim 135^\circ\text{C}$,因此,回流温度为 $100\sim 135^\circ\text{C}$)搅拌反应 24h,冷至室温后,,分离提纯反应液,得



其化学命名不一样，具体参见各实施例，下同)；反应式如下：

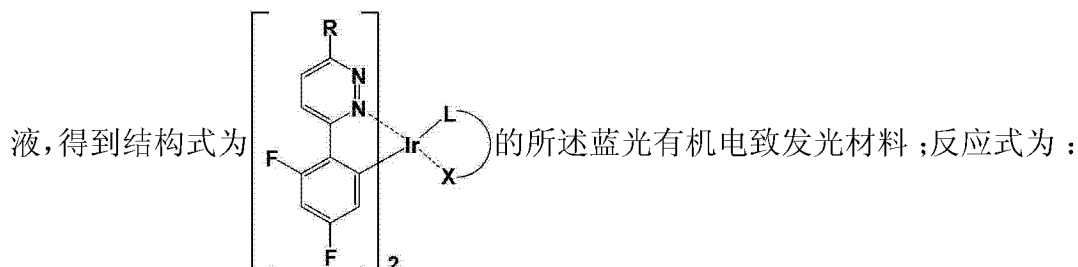
[0049]



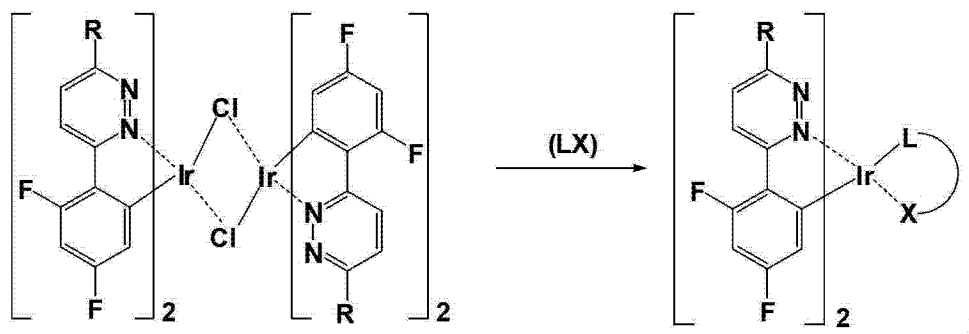
[0050] 优选，反应结束后，对化合物 D 进行纯化处理：

[0051] 待反应液冷至室温后，旋转蒸除反应液中部分溶剂，加入适量蒸馏水，过滤，滤物固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤，干燥后得固体物，即化合物 D；

[0052] S3、在惰性气体保护下，将摩尔比为 1:2.1 的化合物 D 与 LX 所表示的铱金属配合物所含的辅助配体溶于二氯甲烷、2-乙氧基乙醇、2-甲氧基乙醇、1,2-二氯乙烷或三氯甲烷中，加热溶液升温至 135℃ 回流状态，搅拌反应 10~24h，自然冷至室温后，分离提纯反应



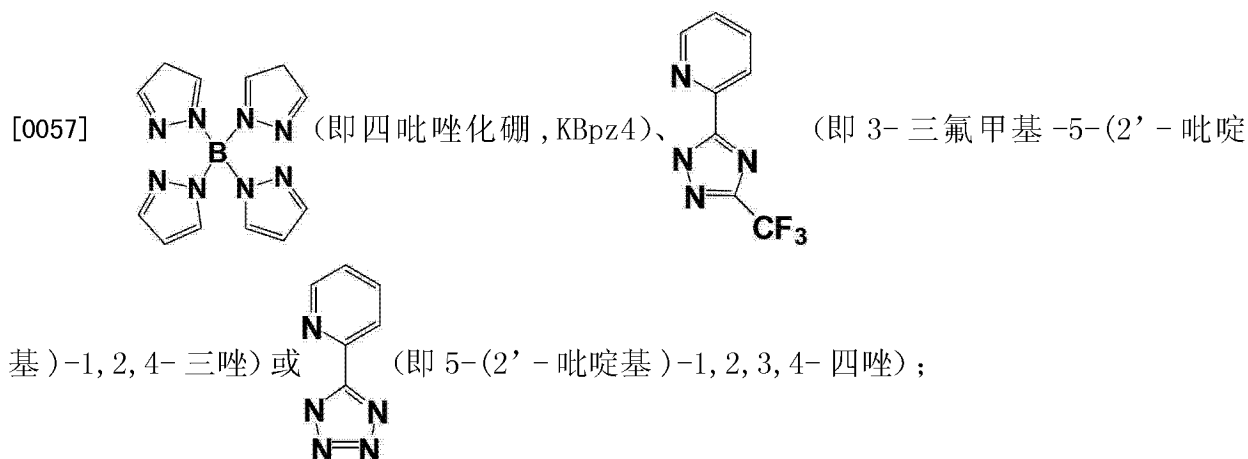
[0053]



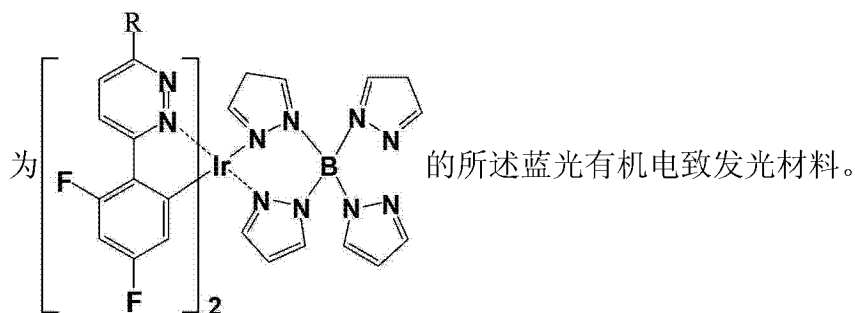
[0054] 优选，所述蓝光有机电致发光材料分离提出，操作如下：

[0055] 将反应液过滤，滤渣用适量二氯甲烷洗涤，合并滤液，旋转蒸除溶剂，得粗产物，粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤，甲醇 / 二氯甲烷混合液重结晶，得蓝光有机电致发光材料。

[0056] 上述各式中, R 为氢原子、烷基或烷氧基; LX 为铱金属配合物所含的辅助配体, LX 分别为具有如下结构式的辅助配体:



[0058] 当 LX 为四吡唑化硼时, 步骤 S3 中反应流程中还需要添加含 AgOTf (CF_3COOAg) 的甲醇溶液, 使化合物 D 先与 AgOTf 反应, 然后生成物再与四吡唑化硼反应, 最后获得结构式



[0059] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其中, 优选 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷基或者 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 的烷氧基。

[0060] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其中, 步骤 S1 中所述碱为 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 ; 所述碱的摩尔量为 2- 溴吡啶的摩尔量的 2~4 倍。

[0061] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其中, 步骤 S1 中所述钯催化剂为四(三苯基膦)钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) 或二(三苯基膦)二氯化钯 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$), 所述钯催化剂的摩尔量为 2- 溴吡啶的摩尔量的 0.01~0.05 倍。

[0062] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其中, 所述四丁基溴化铵的加入量为化合物 A 的 2 倍。

[0063] 所述蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其中, 所述第一溶剂为体积比为 4:1 的 N, N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 和水的混合溶剂、甲苯、二甲苯或四氢呋喃。

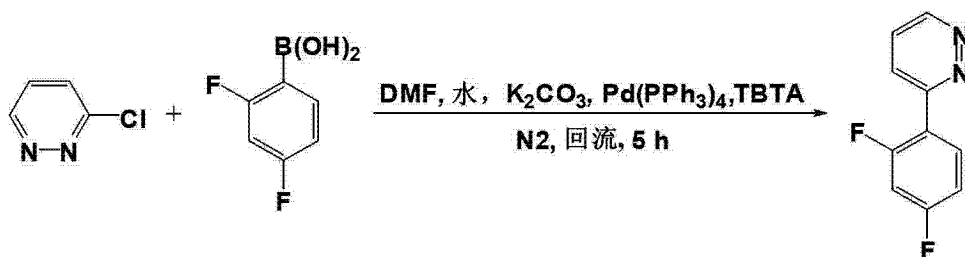
[0064] 上述化合物与有机电致发光器件发光层中的主体材料具有较好的相容性, 可广泛用于制备蓝光或白光磷光电致发光器件。电致发光器件由于发光层中含有高色纯度的蓝光有机电致发光材料金属铱配合物, 从而其具有能发射高纯度蓝光及较好的器件性能的优点。。

[0065] 下面结合附图, 对本发明的较佳实施例作进一步详细说明。

[0066] 实施例 1: 配合物双 (3-(4', 6'-二氟苯基) 哒嗪 -N, C^{2'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0067] (1) 3-(2', 4'-二氟苯基) 哒嗪的合成

[0068]



[0069] 氮气保护下, 2.29g (20mmol) 3-氯吡嗪、3.79g (24mmol) 2,4-二氟苯基硼酸、80mL DMF、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、5.53g (40mmol) 无水碳酸钾、0.23g (0.2mmol) 四(三苯基磷)合钯, 搅拌回流 5h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.69g, 收率为 70.0%。

[0070] 结构鉴定:

[0071] 质谱 (MS m/z): 192.0 (M^+)

[0072] 元素分析: $C_{10}H_6F_2N_2$

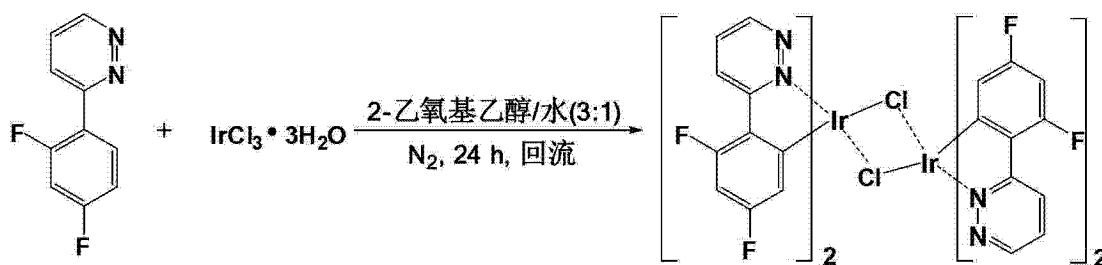
[0073] 理论值: C, 62.50; H, 3.15; F, 19.77; N, 14.58;

[0074] 实测值: C, 62.55; H, 3.11; F, 19.75; N, 14.59。

[0075] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(2',4'-二氟苯基)吡嗪。

[0076] (2) 配体为 3-(2',4'-二氟苯基)吡嗪的含铱二氯二聚体的合成

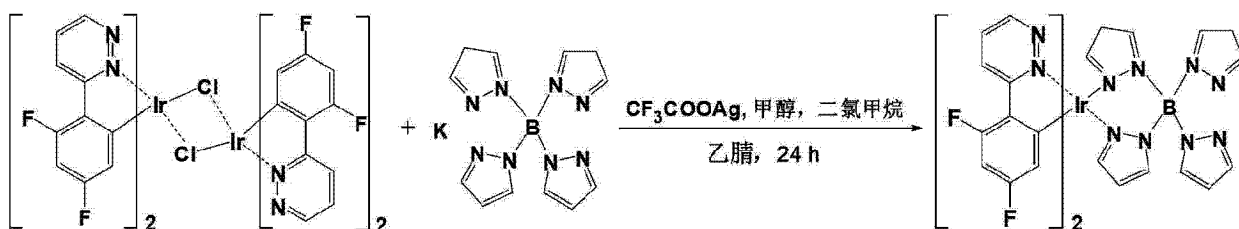
[0077]



[0078] 氮气保护下, 0.84g (4.4mmol) 3-(2',4'-二氟苯基)吡嗪和 0.63g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 40mL 2-乙氧基乙醇/水 (体积比 3:1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得固体物 0.85g, 收率为 69.7%。

[0079] (3) 配合物双(3-(4',6'-二氟苯基)吡嗪-N,C2')(四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0080]



[0081] 在氮气保护下, 50mL 含 0.54g (2.1mmol) $AgOTf$ (CF_3COOAg) 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.22g (1mmol) 配体为 3-(2',4'-二氟苯基)吡嗪的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶

液中,室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液,旋转蒸发除溶剂。氮气保护下,残留物与 0.95 (3mmol) KBpz4 溶于 50mL 乙腈中,回流反应 24h。冷至室温,过滤,滤渣用适量二氯甲烷洗涤,合并滤液,旋转蒸除溶剂,得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤,甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.73g,产率为 29.9%。

[0082] 结构鉴定:

[0083] 质谱 (MS m/z): 854.2 (M^+)

[0084] 元素分析: $C_{32}H_{24}BF_4IrN_{12}$

[0085] 理论值: C, 44.92; H, 2.83; B, 1.26; F, 8.88; Ir, 22.46; N, 19.64;

[0086] 实测值: C, 44.95; H, 2.81; B, 1.25; F, 8.85; Ir, 22.47; N, 19.66。

[0087] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (3-(4', 6'-二氟苯基) 哒嗪 -N, C^{2'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱。

[0088] 如图 1 所示,横轴为波长 (Wavelength, 单位 nm),纵轴为标准化的光致发光强度 (Normalized PL intensity),终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 452nm 处,同时在 480nm 处有一肩峰。此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$,测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.21$ 。

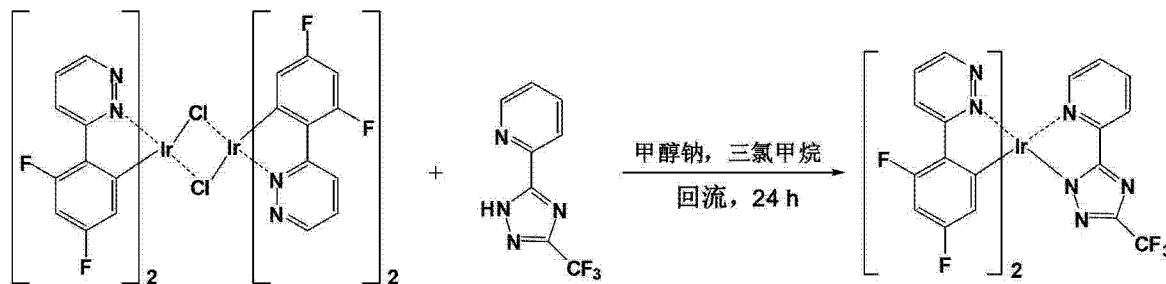
[0089] 实施例 2: 配合物双 (3-(4', 6'-二氟苯基) 哒嗪 -N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0090] (1) 3-(2', 4'-二氟苯基) 哒嗪的合成步骤参考实施例 1;

[0091] (2) 配体为 3-(2', 4'-二氟苯基) 哒嗪的含铱二氯二聚体的合成步骤参考实施例 1;

[0092] (3) 配合物双 (3-(4', 6'-二氟苯基) 哒嗪 -N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑) 合铱的合成

[0093]



[0094] 在氮气保护下,0.64g (3mmol) 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑和 1.22g (1mmol) 配体为 3-(2', 4'-二氟苯基) 哒嗪的含铱二氯二聚体溶于 60mL 三氯甲烷中,在 0.54g (10mmol) 甲醇钠催化作用下,搅拌加热升温至回流状态,反应 24h。自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得 0.66g 纯产物,收率为 41.9%。

[0095] 结构鉴定:

[0096] 质谱 (MS m/z): 788.1 (M^+)

[0097] 元素分析: $C_{28}H_{14}F_7IrN_8$

[0098] 理论值: C, 42.70; H, 1.79; F, 16.88; Ir, 24.40; N, 14.23;

[0099] 实测值 :C, 42.65;H, 1.83;F, 16.89;Ir, 24.42;N, 14.21。

[0100] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(3-(4',6'-二氟苯基)哒嗪-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱。

[0101] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 455nm 处,同时在 485nm 处有一肩峰。此外,10⁻⁵M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下,以 0.1N 硫酸奎琳的 H₂SO₄ 溶液为标准 Φ_{PL}=0.54,测得终产物的 Φ_{PL}=0.15。

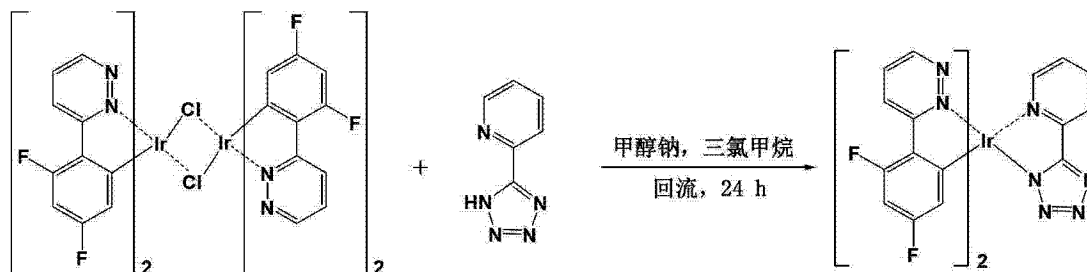
[0102] 实施例 3:配合物双(3-(4',6'-二氟苯基)哒嗪-N,C^{2'}) (5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成

[0103] (1)3-(2',4'-二氟苯基)哒嗪的合成步骤参考实施例 1;

[0104] (2)配体为 3-(2',4'-二氟苯基)哒嗪的含铱二氯二聚体的合成步骤参考实施例 1;

[0105] (3)配合物双(3-(4',6'-二氟苯基)哒嗪-N,C^{2'}) (5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱的合成

[0106]



[0107] 合成步骤与实施例 1 中配合物双(3-(4',6'-二氟苯基)哒嗪-N,C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1,2,4-三唑)合铱的合成相同,所不同的是二聚物用配体为 3-(2',4'-二氟苯基)哒嗪的含铱二氯二聚体替代。得最终配合物产物,收率为 44.4%。

[0108] 结构鉴定:

[0109] 质谱 (MS m/z) :721.1 (M⁺)

[0110] 元素分析 :C₂₆H₁₄F₄IrN₉

[0111] 理论值 :C, 43.33;H, 1.96;F, 10.54;Ir, 26.67;N, 17.49;

[0112] 实测值 :C, 43.30;H, 1.99;F, 10.57;Ir, 26.66;N, 17.47。

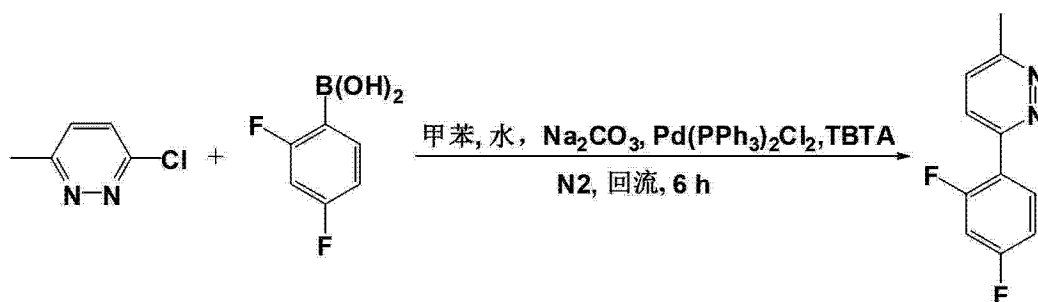
[0113] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双(3-(4',6'-二氟苯基)哒嗪-N,C^{2'}) (5-(吡啶-2'-基)-1,2,3,4-四唑)合铱。

[0114] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 454nm 处,同时在 484nm 处有一肩峰。此外,10⁻⁵M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下,以 0.1N 硫酸奎琳的 H₂SO₄ 溶液为标准 Φ_{PL}=0.54,测得终产物的 Φ_{PL}=0.14。

[0115] 实施例 4:配合物双(3-(4',6'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0116] (1)3-(2',4'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪的合成

[0117]



[0118] 氮气保护下, 2.57g (20mmol) 3-氯-6-甲基吡啶、3.79g (24mmol) 2,4-二氟苯基硼酸、80mL 甲苯、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、6.36g (60mmol) 无水碳酸钾、0.70g (1mmol) 二氯双(三苯基磷)合铱, 搅拌回流 6h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.72g, 收率为 66.0%。

[0119] 结构鉴定:

[0120] 质谱 (MS m/z): 206.1 (M^+)

[0121] 元素分析: $C_{11}H_8F_2N_2$

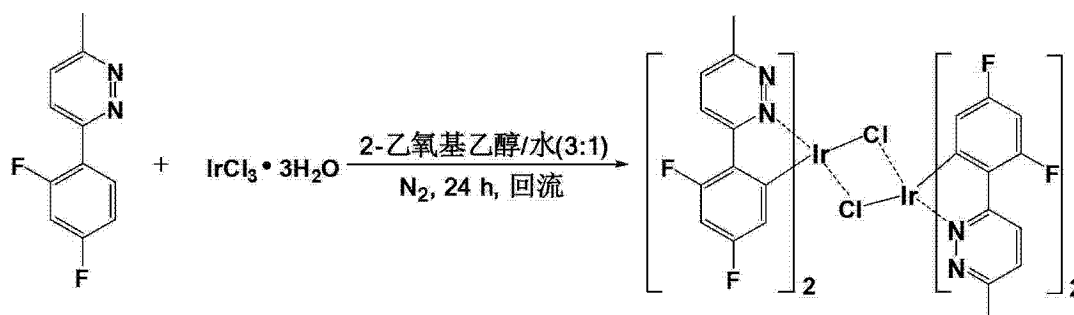
[0122] 理论值: C, 64.08; H, 3.91; F, 18.43; N, 13.59;

[0123] 实测值: C, 64.04; H, 3.94; F, 18.43; N, 13.60。

[0124] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(2', 4' - 二氟苯基) - 6- 甲基吡啶。

[0125] (2) 配体为 3-(2', 4' - 二氟苯基) - 6- 甲基吡啶的含铱二氯二聚体的合成

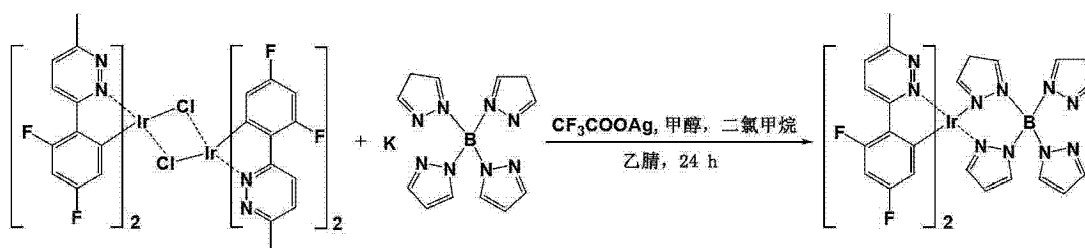
[0126]



[0127] 氮气保护下, 0.91g (4.4mmol) 3-(2', 4' - 二氟苯基) - 6- 甲基吡啶和 0.63g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 40mL 2-乙氧基乙醇 / 水 (体积比 3:1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得固体物 1.16g, 收率为 58.9%。

[0128] (3) 配合物双 (3-(4', 6' - 二氟苯基) - 6- 甲基吡啶 - N, C^{2'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0129]



[0130] 在氮气保护下, 50mL 含 0.54g (2.1mmol) AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含

1. 28g (1mmol) 配体为 3-(2', 4'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中, 室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 1 后得澄清溶液, 旋转蒸发除溶剂。氮气保护下, 残留物与 0. 95 (3mmol) KBpz4 溶于 50mL 乙腈中, 回流反应 24h。冷至室温, 过滤, 滤渣用适量二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 旋转蒸发除溶剂, 得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤, 甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0. 44g, 产率为 24. 9%。

[0131] 结构鉴定:

[0132] 质谱 (MS m/z): 884. 2 (M^+)

[0133] 元素分析: $C_{34}H_{28}BF_4IrN_{12}$

[0134] 理论值: C, 46. 21; H, 3. 19; B, 1. 22; F, 8. 60; Ir, 21. 75; N, 19. 02;

[0135] 实测值: C, 46. 25; H, 3. 15; B, 1. 24; F, 8. 63; Ir, 21. 72; N, 18. 99。

[0136] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (3-(4', 6'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪-N, C^{2'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱。

[0137] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 453nm 处, 同时在 481nm 处有一肩峰。此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0. 1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0. 54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0. 13$ 。

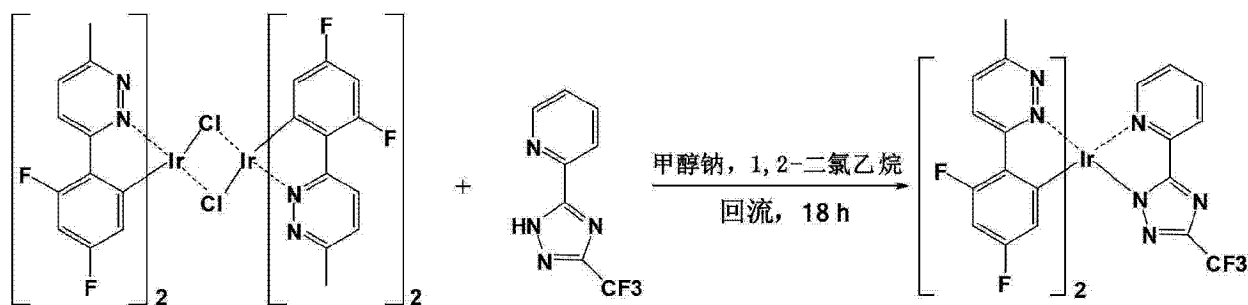
[0138] 实施例 5: 配合物双 (3-(4', 5'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪-N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱的合成

[0139] (1) 3-(3', 4'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪的合成步骤参见实施例 4; 不同之处在于溶剂采用二甲苯

[0140] (2) 配体为 3-(3', 4'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪的含铱二氯二聚体的合成步骤参见实施例 4;

[0141] (3) 配合物双 (3-(4', 5'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪-N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱的合成

[0142]



[0143] 在氮气保护下, 0. 64g (3mmol) 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑和 1. 28g (1mmol) 配体为 3-(2', 4'-二氟苯基)-6-甲基哒嗪的含铱二氯二聚体溶于 60mL 1, 2-二氯乙烷中, 在 0. 54g (10mmol) 甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反应 18h。自然冷至室温后, 浓缩除去一部分溶剂, 倾入适量蒸馏水, 有固体析出。过滤, 收集粗产物, 固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次, 获得的产物干燥后经由管柱层析纯化, 得 0. 65g 纯产物, 收率为 39. 8%。

[0144] 结构鉴定:

[0145] 质谱 (MS m/z): 816. 1 (M^+)

[0146] 元素分析: $C_{30}H_{18}F_7IrN_8$

[0147] 理论值 :C, 44. 17;H, 2. 22;F, 16. 30;Ir, 23. 56;N, 13. 74 ;

[0148] 实测值 :C, 44. 14;H, 2. 25;F, 16. 33;Ir, 23. 53;N, 13. 74。

[0149] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (3-(4', 5' - 二氟苯基)-6- 甲基哒嗪 -N, C^{2'}) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2- 基)-1, 2, 4- 三唑合铱。

[0150] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 457nm 处, 同时在 486nm 处有一肩峰。此外, 10⁻⁵M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以 0. 1N 硫酸奎琳的 H₂SO₄ 溶液为标准 Φ_{PL}=0. 54, 测得终产物的 Φ_{PL}=0. 11。

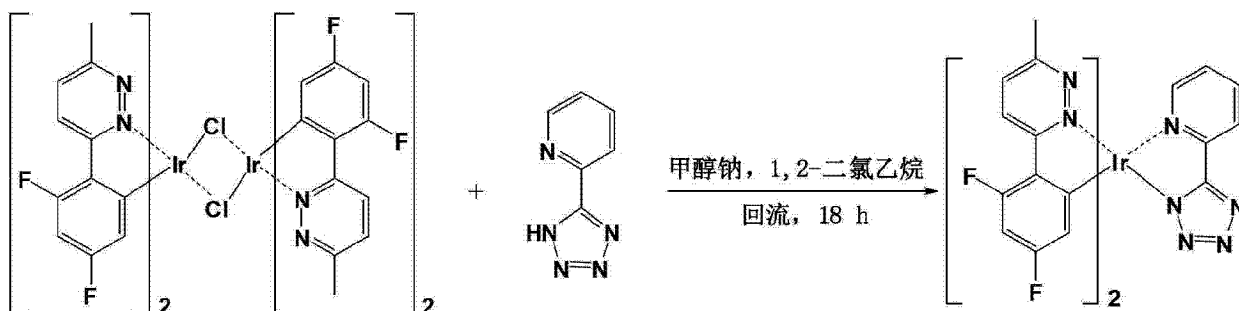
[0151] 实施例 6 : 配合物双 (3-(3', 5' - 二氟苯基)-6- 甲基哒嗪 -N, C^{2'}) (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱的合成

[0152] (1) 3-(3', 5' - 二氟苯基)-6- 甲基哒嗪的合成步骤参见实施例 4 ;

[0153] (2) 配体为 3-(3', 5' - 二氟苯基)-6- 甲基哒嗪的含铱二氯二聚体的合成步骤参见实施例 4 ;

[0154] (3) 配合物双 (3-(3', 5' - 二氟苯基)-6- 甲基哒嗪 -N, C^{2'}) (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱的合成

[0155]



[0156] 合成步骤与实施例 5 中配合物双 (3-(4', 6' - 二氟苯基)-6- 甲基哒嗪 -N, C^{2'}) (3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑) 合铱的合成相同, 所不同的是 3- 三氟甲基 -5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 4- 三唑用 5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑替代。得最终配合物产物, 收率为 37. 8%。

[0157] 结构鉴定 :

[0158] 质谱 (MS m/z) : 749. 1 (M⁺)

[0159] 元素分析 : C₂₈H₁₈F₄IrN₉

[0160] 理论值 :C, 44. 92;H, 2. 42;F, 10. 15;Ir, 25. 67;N, 16. 84 ;

[0161] 实测值 :C, 44. 95;H, 2. 40;F, 10. 14;Ir, 25. 69;N, 16. 82。

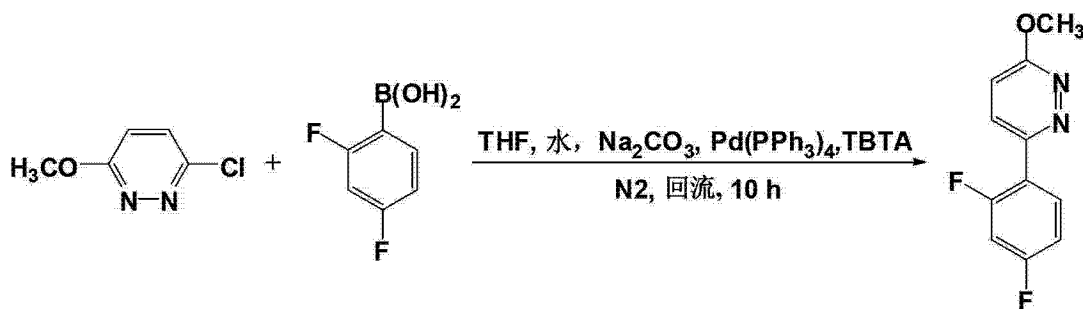
[0162] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (3-(3', 5' - 二氟苯基)-6- 甲基哒嗪 -N, C^{2'}) (5-(吡啶 -2' - 基)-1, 2, 3, 4- 四唑) 合铱。

[0163] 终产物在 298K 温度下 CH₂Cl₂ 溶液 (~10⁻⁵M) 的中发射光谱的最大发射峰在 456nm 处, 同时在 485nm 处有一肩峰。此外, 10⁻⁵M 终产物的 CH₂Cl₂ 溶液在 298K 温度下, 以 0. 1N 硫酸奎琳的 H₂SO₄ 溶液为标准 Φ_{PL}=0. 54, 测得终产物的 Φ_{PL}=0. 11。

[0164] 实施例 7 : 配合物双 (3-(4', 6' - 二氟苯基)-4- 甲氧基哒嗪 -N, C^{2'}) (四 (1- 吡唑) 化硼) 合铱的合成

[0165] (1) 3-(2', 4' - 二氟苯基)-6- 甲氧基哒嗪的合成

[0166]



[0167] 氮气保护下, 2.89g (20mmol) 3-氯-6-甲氧基吡啶、3.79g (24mmol) 2,4-二氟苯基硼酸、80mL 四氢呋喃、20mL 水、3.22g (10mmol) 四丁基溴化铵、8.48g (80mmol) 无水碳酸钠、0.46g (0.4mmol) 四(三苯基磷)合钯, 搅拌回流 10h。待反应液冷至室温后, 二氯甲烷萃取、分液, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥。过滤, 滤液减压蒸出溶剂得粗产物。以二氯甲烷为洗脱液进行硅胶柱色谱分离, 干燥后得固体 2.71g, 收率为 61.0%。

[0168] 结构鉴定:

[0169] 质谱 (MS m/z): 222.1 (M^+)

[0170] 元素分析: $C_{11}H_8F_2N_2O$

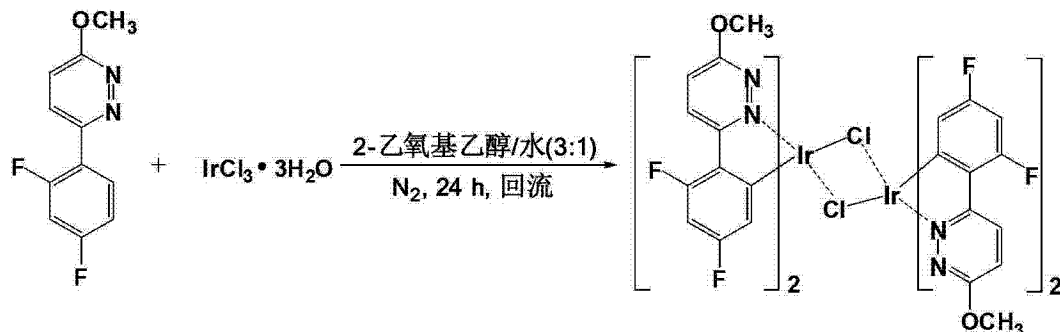
[0171] 理论值: C, 59.46; H, 3.63; F, 17.10; N, 12.61; O, 7.20;

[0172] 实测值: C, 59.42; H, 3.64; F, 17.13; N, 12.67; O, 7.24。

[0173] 以上数据证实上述反应所得到的物质是 3-(2', 4'-二氟苯基)-6-甲氧基吡啶。

[0174] (2) 配体为 3-(2', 4'-二氟苯基)-6-甲氧基吡啶的含铱二氯二聚体的合成

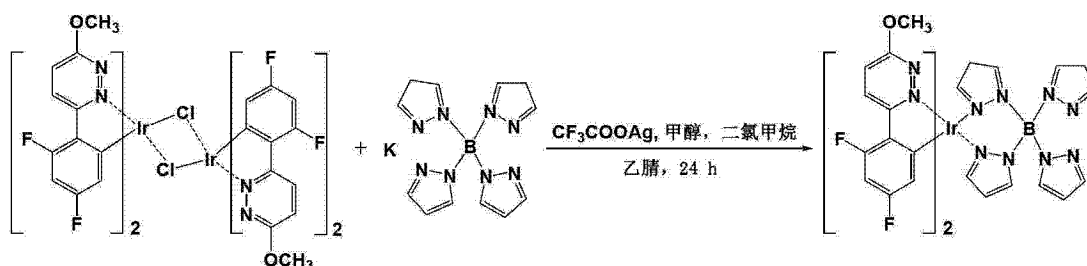
[0175]



[0176] 氮气保护下, 0.98g (4.4mmol) 3-(2', 4'-二氟苯基)-6-甲氧基吡啶和 0.63g (2mmol) 三水合三氯化铱溶于 40mL 2-乙氧基乙醇 / 水 (体积比 3:1) 混合液中, 在回流状态下搅拌反应 24h。冷至室温后, 旋转蒸除部分溶剂, 加入适量蒸馏水, 过滤。固体依次用蒸馏水、甲醇洗涤, 干燥后得固体物 0.73g, 收率为 54.5%。

[0177] (3) 配合物双(3-(4', 6'-二氟苯基)-6-甲氧基吡啶-N, C^{2'}')(四(1-吡唑)化硼)合铱的合成

[0178]



[0179] 在氮气保护下, 50mL 含 0.54g (2.1mmol) AgOTf 的甲醇溶液缓慢滴加到 60mL 含 1.34g (1mmol) 配体为 3-(2', 4'-二氟苯基)-6-甲氧基喹啉的含铱二氯二聚体的二氯甲烷溶液中, 室温下搅拌反应 2h。离心机分离除去 AgCl 后得澄清溶液, 旋转蒸发除溶剂。氮气保护下, 残留物与 0.95 (3mmol) KBpz4 溶于 50mL 乙腈中, 回流反应 24h。冷至室温, 过滤, 滤渣用适量二氯甲烷洗涤, 合并滤液, 旋转蒸发除溶剂, 得粗产物。粗产物依次用甲醇、去离子水洗涤, 甲醇/二氯甲烷混合液重结晶得纯产物 0.37g, 产率为 21.8%。

[0180] 结构鉴定:

[0181] 质谱 (MS m/z): 848.1 (M^+)

[0182] 元素分析: $C_{30}H_{18}F_7IrN_8O_2$

[0183] 理论值: C, 42.50; H, 2.14; F, 15.69; Ir, 22.67; N, 13.22; O, 3.77;

[0184] 实测值: C, 42.54; H, 2.12; F, 15.67; Ir, 22.68; N, 13.23; O, 3.75。

[0185] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (3-(4', 6'-二氟苯基)-6-甲氧基喹啉-N, C^{2'}) (四 (1-吡唑) 化硼) 合铱。

[0186] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 453nm 处, 同时在 482nm 处有一肩峰。此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.12$ 。

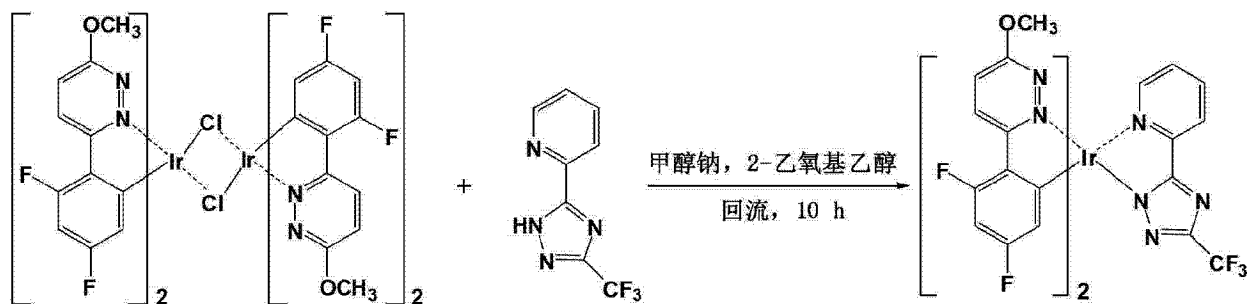
[0187] 实施例 8: 配合物双 (3-(4', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基喹啉-N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱的合成

[0188] (1) 3-(3', 4'-二氟苯基)-6-甲氧基喹啉的合成步骤参见实施例 7;

[0189] (2) 配体为 3-(3', 4'-二氟苯基)-6-甲氧基喹啉的含铱二氯二聚体的合成步骤参见实施例 7;

[0190] (3) 配合物双 (3-(4', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基喹啉-N, C^{2'}) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱的合成

[0191]



[0192] 在氮气保护下, 0.64g (3mmol) 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑和 1.34g (1mmol) 配体为 3-(2', 4'-二氟苯基)-6-甲氧基喹啉的含铱二氯二聚体溶于 60mL 2-乙氧基乙醇中, 在 0.54g (10mmol) 甲醇钠催化作用下, 搅拌加热升温至回流状态, 反

应 10h。自然冷至室温后,浓缩除去一部分溶剂,倾入适量蒸馏水,有固体析出。过滤,收集粗产物,固体依次用去离子水、乙醚洗涤数次,获得的产物干燥后经由管柱层析纯化,得 0.59g 纯产物,收率为 34.8%。

[0193] 结构鉴定:

[0194] 质谱 (MS m/z): 816.1 (M^+)

[0195] 元素分析: $C_{30}H_{18}F_7IrN_8O_2$

[0196] 理论值: C, 42.50; H, 2.14; F, 15.69; Ir, 22.67; N, 13.22; O, 3.77;

[0197] 实测值: C, 42.53; H, 2.12; F, 15.73; Ir, 22.65; N, 13.24; O, 3.74。

[0198] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (3-(4', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基哒嗪-N, $C^{2'}$) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱。

[0199] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}M$) 的中发射光谱的最大发射峰在 456nm 处, 同时在 485nm 处有一肩峰。此外, $10^{-5}M$ 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下, 以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{PL}=0.54$, 测得终产物的 $\Phi_{PL}=0.10$ 。

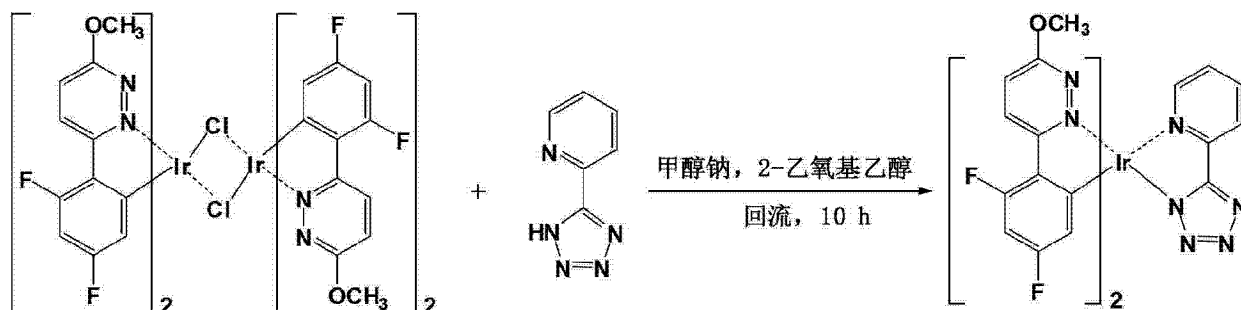
[0200] 实施例 9: 配合物双 (3-(3', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基哒嗪-N, $C^{2'}$) (5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 3, 4-四唑) 合铱的合成

[0201] (1) 3-(3', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基哒嗪的合成步骤参见实施例 7;

[0202] (2) 配体为 3-(3', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基哒嗪的含铱二氯二聚体的合成步骤参见实施例 7;

[0203] (3) 配合物双 (3-(3', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基哒嗪-N, $C^{2'}$) (5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 3, 4-四唑) 合铱的合成

[0204]



[0205] 合成步骤与实施例 7 中配合物双 (3-(4', 6'-二氟苯基)-6-甲氧基哒嗪-N, $C^{2'}$) (3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑) 合铱的合成相同, 所不同的是 3-三氟甲基-5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 4-三唑用 5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 3, 4-四唑替代。得最终配合物产物, 收率为 33.3%。

[0206] 结构鉴定:

[0207] 质谱 (MS m/z): 781.1 (M^+)

[0208] 元素分析: $C_{28}H_{18}F_4IrN_9O_2$

[0209] 理论值: C, 43.08; H, 2.32; F, 9.73; Ir, 24.62; N, 16.15; O, 4.10;

[0210] 实测值: C, 43.04; H, 2.34; F, 9.75; Ir, 24.65; N, 16.11; O, 4.11。

[0211] 以上数据证实上述反应所得到的物质是配合物双 (3-(3', 5'-二氟苯基)-6-甲氧基哒嗪-N, $C^{2'}$) (5-(吡啶-2'-基)-1, 2, 3, 4-四唑) 合铱。

[0212] 终产物在 298K 温度下 CH_2Cl_2 溶液 ($\sim 10^{-5}\text{M}$) 的中发射光谱的最大发射峰在 455nm 处,同时在 484nm 处有一肩峰。此外, 10^{-5}M 终产物的 CH_2Cl_2 溶液在 298K 温度下,以 0.1N 硫酸奎琳的 H_2SO_4 溶液为标准 $\Phi_{\text{PL}}=0.54$,测得终产物的 $\Phi_{\text{PL}}=0.10$ 。

[0213] 实施例 10:

[0214] 本实施例为有机电致发光器件,其以实施例 1 制得的双(3-(4',6'-二氟苯基)哒嗪-N,C^{2'}) (四(1-吡唑)化硼)合铱(以 P1 表示)作为发光层掺杂客体材料;如图 2 所示,有机电致发光器件 300 的结构包括依次层叠的透明阳极 301、空穴注入层 302、空穴传输层 303、电子阻挡层 304、发光层 305、空穴阻挡层 306、电子传输层 307、电子注入缓冲层 308、阴极 309。

[0215] 该有机电致发光器件的制备工艺:

[0216] 在一个玻璃基板片上沉积一层厚度为 200nm、方块电阻为 $10\sim 20\ \Omega/\square$ 的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极 301,通过真空蒸镀依次在阳极 301 上制备一层厚度为 40nm 的 m-MTDATA (4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺)空穴注入材料作为空穴注入层 302,一层厚度为 20nm 的 NPB (N,N'-双(1-萘基)-N,N'-二苯基对二氨基联苯)空穴传输材料作为空穴传输层 303,一层厚度为 10nm 的 mCP (1,3-双(9-咔唑基)苯)电子阻挡材料作为电子阻挡层 304,一层厚度为 30nm 的掺杂有 7wt%P1 的 mCP 混合掺杂材料作为发光层 305,再在此发光层 305 上依次真空蒸镀一层厚度为 10nm 的 BCP (2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻二氮杂菲)材料作为空穴阻挡层 306、厚度为 35nm 的 Alq3 (三(8-羟基喹啉)铝)作为电子传输层 307、厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层 308,最后在缓冲层上采用真空镀膜沉积技术沉积厚度为 120nm 的金属 Al,作为器件的阴极 309。因此,该有机电致发光器件的结构也可以为 ITO/m-MTDATA/NPB/mCP/mCP:P1/BCP/Alq3/LiF/Al;其中, mCP:P1 表示 P1 掺杂到 mCP 中,斜杠“/”表示层状结构。

[0217] 该电致发光器件由于发光层中含有色纯度和磷光量子效率较高的含铱蓝色磷光有机电致发光材料,其具有较高的能量转换效率及发光效率,可广泛应用在蓝色或白色等发光领域。

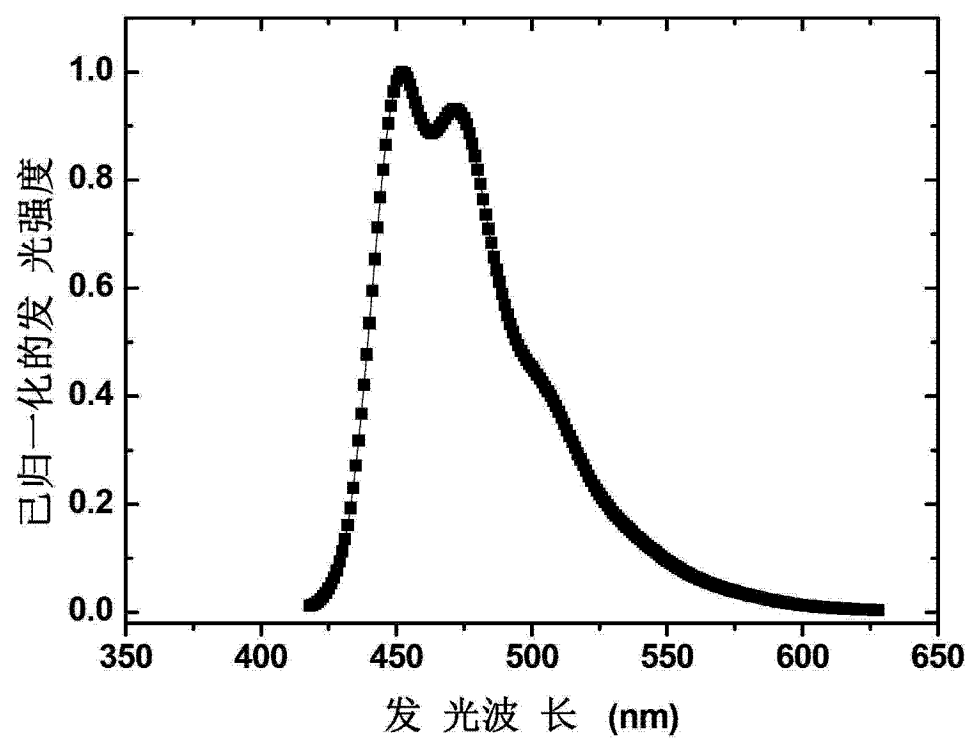


图 1

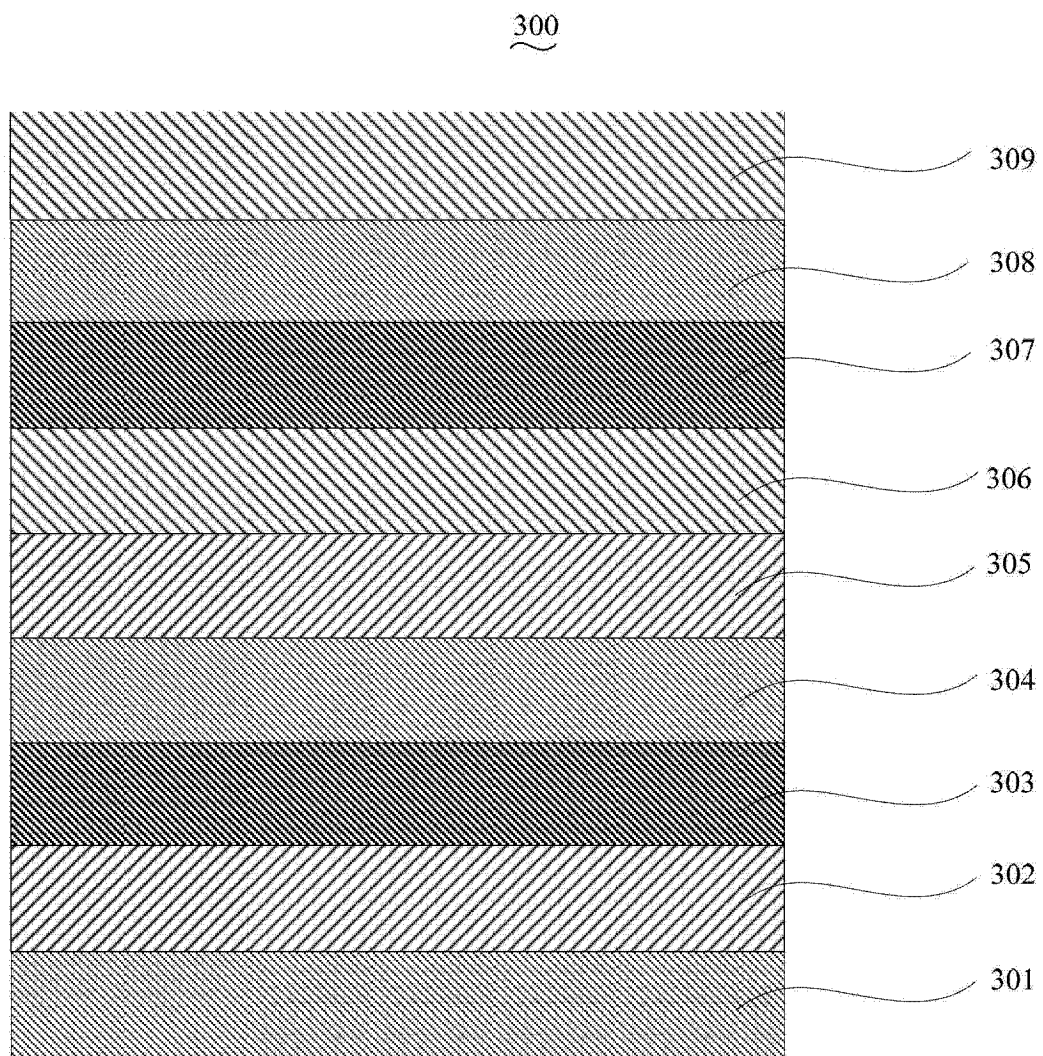


图 2

专利名称(译)	蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103965884A	公开(公告)日	2014-08-06
申请号	CN201310037616.1	申请日	2013-01-30
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
发明人	周明杰 王平 张娟娟 张振华		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机半导体材料领域，其公开了一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用；该材料具有如下结构式：式中，R为氢原子、烷基或烷氧基；LX为铱金属配合物所含的辅助配体。本发明提供的蓝光有机电致发光材料，其以3-苯基吡嗪为环金属配体主体结构，烷基、烷氧基的引入可以获得满意的能量传输效率和蓝光发光波长，而且可以产生一定的空间位阻效应，从而减少金属原子间的直接作用，减少三重态激子的自淬灭现象；同时，苯环上的两个F基取代不仅能有效地蓝移发光波长，还可以改善发光性能，利于蒸镀，增加成膜型并提高器件的稳定性。高场强唑类辅助配体的引入进一步有效蓝移了材料的发光波长。

